

#3

PCT/JP00/09099

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EκU

21.12.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月22日

REC'D 23 FEB 2001	
WIPO	PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第365464号

出 願 人
Applicant (s):

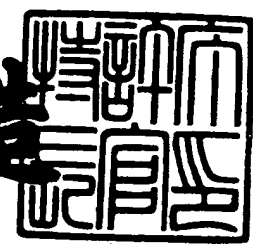
株式会社荏原製作所
荏原ユーザイト株式会社
株式会社東芝

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3004742

【書類名】 特許願
 【整理番号】 EB2021P
 【提出日】 平成11年12月22日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C23C 18/00
 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 井上 裕章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 三島 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 荏原ユーヅライト株
 式会社内

【氏名】 中村 憲二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 奥山 修一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
 横浜事業所内

【氏名】 松田 哲朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
 横浜事業所内

【氏名】 金子 尚史

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】 前田 滋

【特許出願人】

【識別番号】 000120386

【氏名又は名称】 荏原ユーザライト株式会社

【代表者】 粕谷 佳允

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代表者】 西室 泰三

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする無電解銅めっき液。

【請求項2】 前記に加えて、下記構造を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを含み、これらの含有濃度が1～100mg/Lであることを特徴とする無電解銅めっき液。

【数1】

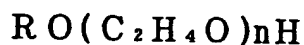
(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸)



||

O m = 1 ~ 3

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)



【請求項3】 前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることを特徴とする請求項1及び2に記載の無電解銅めっき液。

【請求項4】 前記銅イオン濃度が0.01～10.0g/L、EDTA・4H濃度が0.5～100g/L、グリオキシル酸濃度が1～50g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項1乃至3に記載の無電解銅めっき液。

【請求項5】 半導体装置に銅配線を形成する方法において、請求項1乃至4の何れかに記載の無電解銅めっき液を用いて、無電解銅めっきによって埋め込み配線状に予め形成された銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程により、配線に銅を充填することを特徴とする銅配線形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法に関し、特に半導体基板に形成された配線用窪み等に銅やその合金等の配線形成用金属を充填するための無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体基板上に配線回路を形成するためには、基板面上にスパッタリング等を用いてAl又はAl合金の成膜を行った後、さらにレジスト等のパターンマスクを用いたケミカルドライエッチングにより膜の不要部分を除去していた。しかしながら、集積度が高くなるにつれて配線が細くなり、電流密度が増加して熱応力や温度上昇を生じるため、ストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションによって断線のおそれが生じる。

【0003】

そこで、より低抵抗で信頼性の高い銅が配線材料として注目されているが、従来のAl配線のように成膜してからパターンニングし、エッチングにより配線を形成することは困難である。そこで、配線用の溝を予め形成し、化学気相成長(CVD)、スパッタやめっきなどの手法で溝の中を埋め込み、その後表面の余分な銅を化学機械研磨(CMP)等で除去して溝配線を形成するダマシン配線が試みられている。

【0004】

この中でも、めっきは、他のプロセスに比べてプロセスコストが安い、純度の高い銅材料が得られる、基板へのダメージの少ない低温プロセスが可能となるなどの特徴があり、注目されている。めっき方法としては、主に化学的プロセスで行なう無電解めっきと、電気化学的なプロセスである電解めっきとがあり、一般的に電解めっきの方が効率的であり、まためっき速度の制御も容易であるが、設備や作業がより複雑となることは避けられない。

【0005】

また、基材と配線の間には、通常、TiN, TaN, WNなどの金属窒化物で構成されるバリア層を形成して銅等の拡散を防ぐ必要があり、バリア層のシート抵抗値は銅の抵抗値に比べ桁違いに大きい。従って、電解めっきの場合、バリア層上にスパッタ又はCVDで銅のシード層を形成し、これを電極として電解銅めっきを行っている。しかしながら、スパッタは微細窪みの壁への均一な成膜が困難であり、CVDは膜に不純物が含まれてしまうという問題がある。さらに、デザインルールが $0.18\mu\text{m}$ 程度からさらには $0.10\mu\text{m}$ と微細化すると、窪み内に厚さ $0.02\sim0.05\mu\text{m}$ のシード層を形成する寸法的余裕もなくなってくる。

【0006】

一方、従来の無電解めっきでは、微細窪みの側壁や底面からめっき層が等方成長するので、側壁から成長した金属が窪みの入口を覆ってしまうことにより内部にボイドが形成されやすい。さらに、無電解銅めっき液のpH調整に Na^+ , K^+ 等のアルカリ金属イオンを含む溶液（例えば、 NaOH ）を使用し、錯化剤に $\text{EDTA}\cdot 4\text{Na}$ 等を使用しているので、銅めっき膜中にアルカリ金属が取り込まれて半導体特性を劣化させるという問題も有った。

【0007】

さらに、無電解めっきはめっき速度の制御が困難であり、上述したような $0.18\mu\text{m}$ 程度からさらには $0.10\mu\text{m}$ と微細化する窪み内に、厚さ $0.02\sim0.05\mu\text{m}$ の薄膜を均一に形成するのは困難であり、めっき速度が大きすぎると不均一な充填がなされ、上述したようなボイドが形成されてしまうという不具合があった。

【0008】

従って、めっきの工程管理が非常に難しくなる。無電解めっきはめっき液の接触時間がめっき時間であるため、めっき速度が速いとめっき装置の雑時間（例えばウエハ搬送、めっき槽からのめっき液の排液など）中にめっき液がウエハ上の残存するとその間もめっきが進行してしまうからである。

【0009】

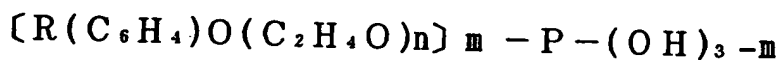
また、従来の無電解銅めっきにおいては、還元剤としてHCHO（ホルムアルデヒド）を使用しており、その発癌性が作業者の健康に与える点も懸念されている。

【0010】

さらに、従来の無電解めっきにおいてはめっき液の安定化、めっき速度の制御を目的に添加剤として下記に示すようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えばRE610：東邦化学工業株式会社製）等の環境ホルモンを使用しており環境汚染の問題もあった。

【数2】

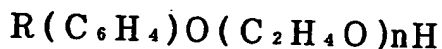
（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸）



||

O m = 1 ~ 3

（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）



【0011】

この発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この発明は、上述の目的を達成するためになされたもので、請求項1に記載の発明は、埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする無電解銅めっき液である。

【0013】

請求項2に記載の発明は、前記無電解めっき液において、さらにポリオキシエ

チレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物（例えばRT610：東邦化学工業株式会社製）を含み、これらの含有濃度が1～100mg/Lであることを特徴とする無電解銅めっき液である。

【0014】

請求項3に記載の発明は、前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることを特徴とする請求項1及び2に記載の無電解銅めっき液である。

【0015】

これらにより、錯化剤としてはアルカリ金属を含まないEDTA・4H、pH調整においてもアルカリ金属を含まない有機アルカリであるTMAHを使用するため、銅めっき膜中にアルカリ金属が取り込まれて半導体特性を劣化させることが防止される。

さらに、還元剤としてグリオキシル酸を用いることにより、健康的な作業環境が維持される。

【0016】

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物を含有させることで、めっき速度を従来法よりも低下させることが可能となり、めっき膜厚さの制御を容易に行うことができる。すなわち、めっき速度を下げることでめっき中の時間的マージンを取ることができ、めっきプロセス及び装置の設計に自由度が得られる。特に、この効果は薄膜を形成する場合に顕著であり、さらにこの場合のめっき速度は通常100nm/min以下が採用されるが、50nm/min以下が好適である。

さらに、本発明の無電解めっき液に添加される化合物は、いずれも環境ホルモンの該当しないものであり、生態系を乱す懸念はまったくない。

【0017】

請求項4に記載の発明は、前記二価の銅イオン濃度が0.01～10.0g/

L、EDTA・4H濃度が0.5～100g/L、グリオキシル酸濃度が1～50g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項1乃至3に記載の無電解銅めっき液である。

【0018】

請求項5に記載の発明は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、請求項1乃至4の何れかに記載の無電解銅めっき液を用いて、無電解銅めっきによって埋め込み配線状に予め形成された銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程により、配線に銅を充填することを特徴とする銅配線形成方法である。

【0019】

これにより、予めバリア層上に形成された銅シードを補強する補助シード層の形成を、簡単な装置や工程によってめっき速度を制御しつつ行うことができるので、プロセス管理が容易となる。しかも、後の電解めっきと同じウェットな工程で行うので、洗浄・乾燥等の省略、移送の簡略化等のメリットも得られる。さらに、健康面、地球環境面でも何らの心配がいない良好な作業環境を構築できる。

【0020】

【実施例】

以下に、この発明の実施例を、図面を参照しつつ説明する。

本発明の実施例である無電解銅めっき液と、比較例のめっき液を用意し、シリコンウェハ上にスパッタによってバリア層(TaN、20nm)及びシード層(銅、20nm)を形成した基板にめっきを行った。

【0021】

表1に示すように、本発明の無電解銅めっき液は二価の銅イオンを供給する $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を5g/L、錯化剤としてEDTA・4Hを14g/L、還元剤であるアルデヒド酸としてグリオキシル酸を18g/L、pH調整用の有機アルカリとしてTMAHをpHが12.5になるように含んでいる。さらに、本発明の無電解めっき液は、めっき速度を下げるためにポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物（例えば、R

T610：東邦化学工業株式会社製）を含んでいる。一方、従来の無電解めっき液は、錯化剤としてEDTA・4Naを14g/L、還元剤としてHCHOを5ml/L含み、pH調整用のアルカリとしてNaOHをpHが12.5になるように含み、さらに α, α' -ジピリジルを含んでいる。めっき温度は両者ともに60℃である。

【表1】

(めっき液組成)

	本めっき液	従来めっき液
CuSO ₄ ・5H ₂ O (g/l)	5	5
EDTA・4H (g/l)	14	—
EDTA・4Na (g/l)	—	14
グリオキシル酸 (g/l)	18	—
HCHO(37%) (ml/l)	—	5
TMAH (—)	pH=12.5にadj	—
NaOH (—)	—	pH=12.5にadj
添加剤 (—)	RT610を5mg/L添加	α, α' -ジピリジル を5mg/L添加

【0022】

図1及び図2に、それぞれのめっき液により形成されためっき膜中におけるNa、K等のアルカリ金属の深さ方向の分布を示す。測定にはSIMS（二次イオン質量分析計）を使用した。その結果、従来のめっき液から得た膜に比べて、本発明のめっき液から得た膜中のNa、K含有量が減少していることがわかる。

【0023】

表2及び図3に、本発明と従来法のめっき速度を示す。本発明のめっき速度は従来法の約4分の1であり、めっき速度30nm/minのめっきが可能である。従って、微細溝内に20nm厚さの補強シード層を形成することも容易である。

【表 2】

(Rateの比較)

めっき時間 (秒)	本めっき液の膜厚 (nm)	従来めっき液の膜厚 (nm)
15	7.1	31.2
30	15	60.5
60	31.2	100

(注) めっき試料は、spCu20nm/TaN20nm/Siウェハー

【0024】

このように、本発明の無電解用めっき液ではめっき速度を低下させることができるので、電解めっきのためのシード層をバリア層へ形成するために用いて好適であるが、もちろん、無電解めっきだけで配線を形成する場合に用いても良い。この場合にも、めっきのプロセス管理が容易になるという効果を得ることができる。

【0025】

【発明の効果】

本発明の無電解銅めっき液は、アルカリ金属を含有しないpH調整剤を使用しているので、めっき膜中のアルカリ金属不純物が少ない埋め込み配線構造を有する半導体装置の薄膜銅配線を得ることが可能となった。

【0026】

また、アルカリ金属を含有しないpH調整剤、錯化剤にEDTA・4H、グリオキシル酸を還元剤としたことで半導体製造工場のクリーンルーム内でのめっきが可能となった。

【0027】

更に、めっき速度を下げることで、めっき膜厚管理が容易になり埋め込み配線構造を有する半導体装置の薄膜銅配線を得ることが可能となり、特に、電解めっき用の電極層を形成するのに用いて好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

【図 2】

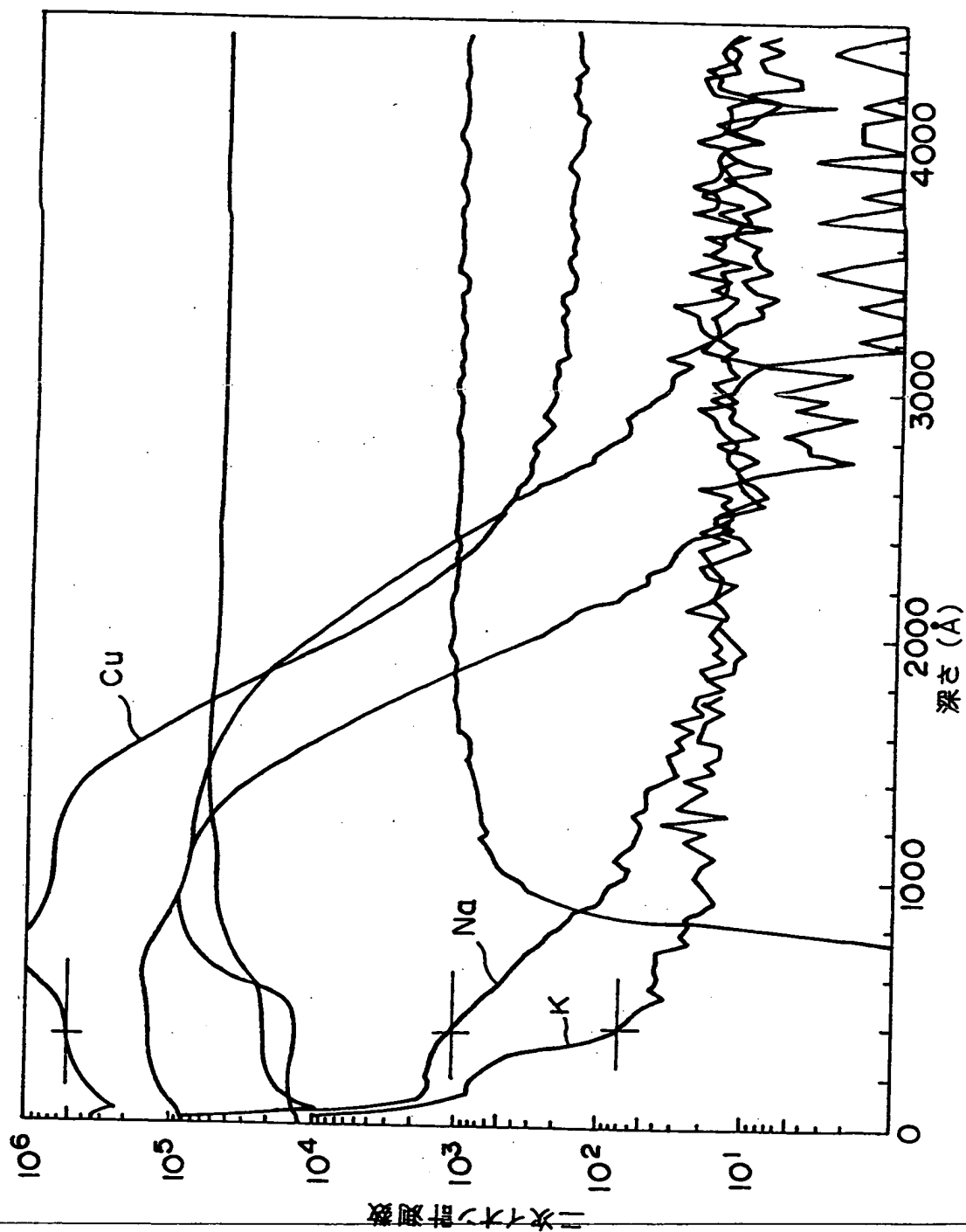
従来の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

【図 3】

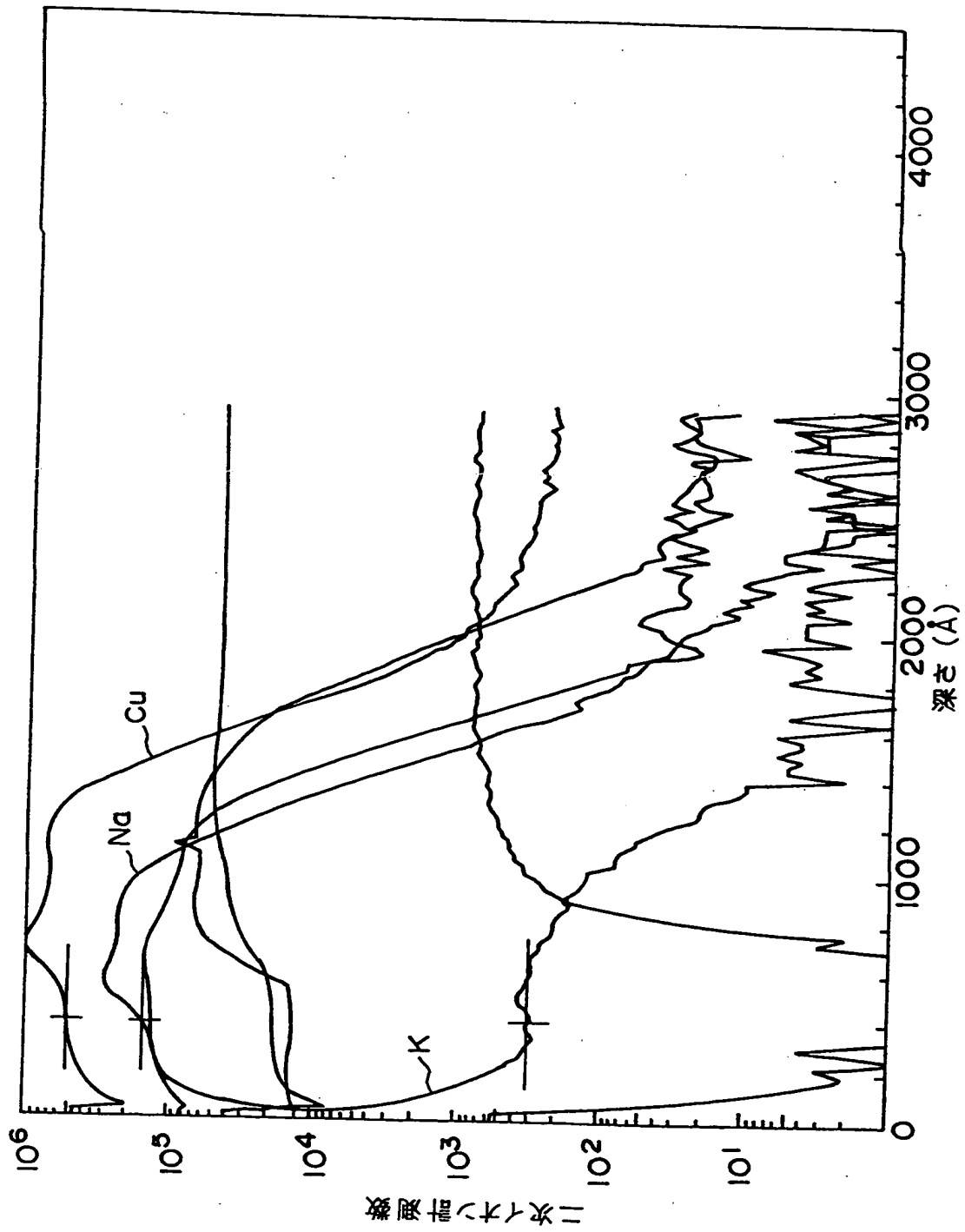
本発明の無電解めっき液と従来の無電解めっき液の場合のめっき速度を示すグラフである。

【書類名】 図面

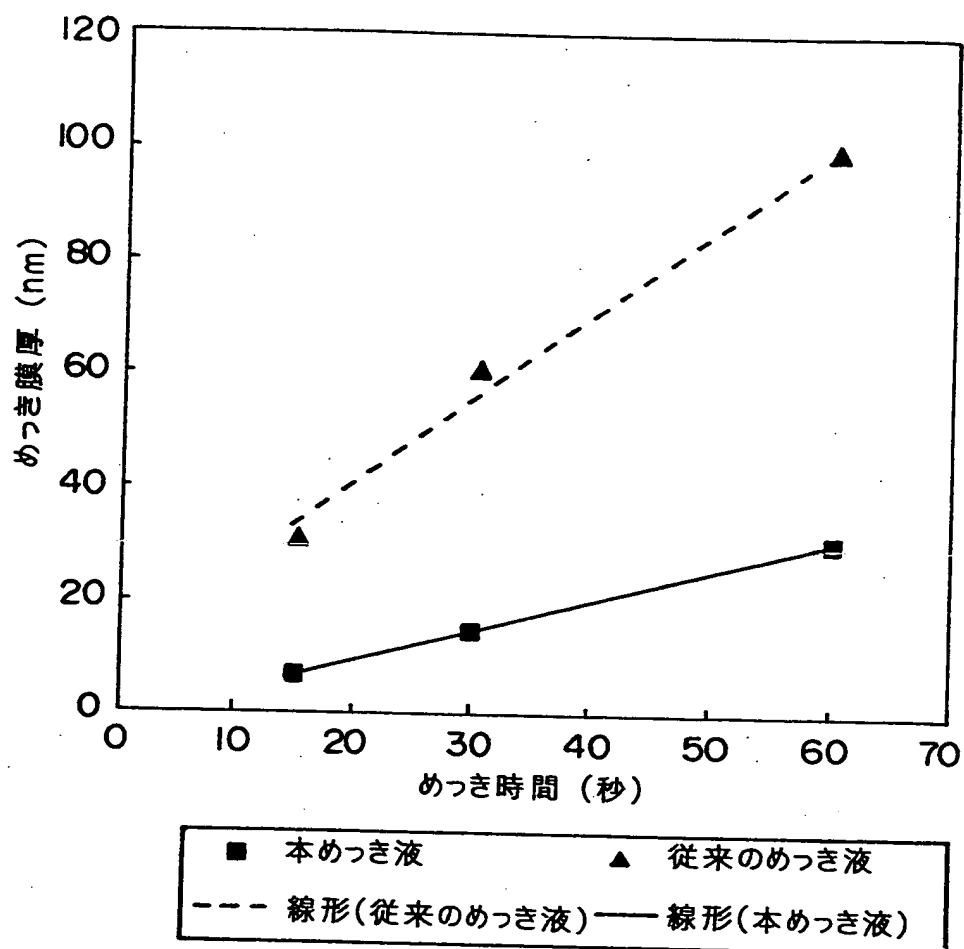
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。

【解決手段】 埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名 株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000120386]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都台東区台東4丁目19番9号
氏 名 荏原ユーザイト株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名

株式会社東芝